



①9 **BUNDESREPUBLIK**  
**DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES**  
**PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 14 637 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 14 637.2  
㉑ Anmeldetag: 13. 4. 96  
㉒ Offenlegungstag: 16. 10. 97

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 C 1/00**  
C 09 C 1/28  
C 08 J 3/20  
C 03 C 4/02  
C 04 B 41/81  
C 23 C 16/06  
A 61 K 7/021  
C 09 D 5/36

**DE 196 14 637 A 1**

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Schmid, Raimund, Dr., 67435 Neustadt, DE; Mronga,  
Norbert, Dr., 69221 Dossenheim, DE

㉖ Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von beschichteten Siliciumdioxidplättchen

㉗ Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von Siliciumdioxidplättchen, die durch CVD-Verfahren mit  
A) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, filmartigen Schicht und  
B) gewünschtenfalls einer äußeren Schicht, die im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierenden Metalloxid besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltig ist, belegt sind,  
sowie Herstellung und Verwendung dieser Pigmente zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

**DE 196 14 637 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von Siliciumdioxidplättchen, die durch CVD-Verfahren mit

A) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, filmartigen Schicht und

B) gewünschtenfalls einer äußeren Schicht, die im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierenden Metalloxid besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltig ist,

belegt sind.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Glanzpigmente und ihre Verwendung zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobillacken, in der dekorativen Beschichtung, der Kunststofffärbung, in Anstrich-, Druck-, insbesondere Sicherheitsdruckfarben sowie in der Kosmetik.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Zusammensetzung der Pigmentplättchen erzeugen Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winkelabhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

Aufgrund ihrer nicht kopierbaren optischen Effekte gewinnen diese Pigmente zunehmende Bedeutung für die Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie Geldscheinen, Schecks, Scheckkarten, Kreditkarten, Steuermarken, Briefmarken, Bahn- und Flugtickets, Telefonkarten, Lotterielosen, Geschenkkartenzertifikaten, Ausweisen und Identifikationskarten.

Kennzeichnungen, die mit den Effektpigmenten angefertigt wurden, und das Fehlen dieser Kennzeichnungen oder ihre Veränderung, beispielsweise in einer Farbkopie (Verschwinden von Farbflops und Glanzeffekten), sind ohne Hilfsmittel mit bloßem Auge sicher erkennbar und ermöglichen so eine leichte Unterscheidung des Originals von der Kopie.

Aus der WO-A-93/08237 sind Glanzpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substratteilchen aus einer Siliciumdioxidmatrix bekannt, die naßchemisch durch Hydrolyse von Metallsalzen mit Metalloxiden oder durch Reduktion wäßriger Metallsalze mit Metallen beschichtet werden. Die als Substrat dienenden  $\text{SiO}_2$ -Plättchen werden durch Aufstreichen einer Wasserglaslösung in einer Schichtdicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  auf ein umlaufendes Band, Trocknen und anschließendes Waschen des Wasserglasfilms zunächst mit Säure und dann mit Wasser, Ablösen des dabei erhaltenen gelartigen  $\text{SiO}_2$ -Films und Waschen sowie Mahlen der dabei entstandenen Bruchstücke hergestellt. Durch den Einbau von Farbmitteln in den Wasserglasfilm können die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen auch gefärbt werden.

Die in der WO-A-93/08237 beschriebenen Glanzpigmente auf der Basis von mit Metall beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen sind jedoch nicht zufriedenstellend, da bei der naßchemischen Metallisierung kein zusammenhängender Metallfilm gebildet wird, sondern das Metall größer kristallin, inselartig abgeschieden wird. Daher entstehen bei der beispielhaft angeführten Beschichtung

der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit Silber nur silbergraue Plättchen, die keine Interferenzfarben zeigen.

Auch mit dem dort erwähnten PVD-Verfahren (physical vapor deposition) können keine metallisierten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen befriedigender Qualität hergestellt werden. Um beidseitig metallisierte  $\text{SiO}_2$ -Plättchen zu erhalten, müßte auf das umlaufende Band zunächst in einer Vakuumkammer ein Metallfilm aufgedampft werden. Das so beschichtete Band müßte dann durch die Wasserglaslösung geführt werden. Hierbei und bei der anschließenden sauren Wäsche des Silikatfilms würde der Metallfilm angegriffen. Außerdem bröselte der  $\text{SiO}_2$ -Film beim Waschen bereits vom Band ab, so daß das Aufdampfen der zweiten Metallschicht erschwert ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, goniochromatische Glanzpigmente mit guten koloristischen und anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Glanzpigmente gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanzpigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Siliciumdioxidplättchen durch chemische Gasphasenzerersetzung verdampfbarer Metallverbindungen mit der Schicht (A) und gewünschtenfalls der Schicht (B) belegt.

Außerdem wurde die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten sind  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit einer durch chemical vapor deposition (CVD) erzeugten, nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Schicht (A) sowie gewünschtenfalls einer ebenfalls über die Gasphase erzeugten, farblosen oder selektiv absorbierenden metalloxid- und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltigen Schicht (B) belegt.

Die erfindungsgemäß aufgebrauchten Beschichtungen (A) und (B) zeichnen sich durch ihre hohe Qualität aus. Sie sind homogen und filmartig aufgebaut, umhüllen die  $\text{SiO}_2$ -Teilchen vollständig und bedecken nicht nur die Plättchenober- und -unterseiten und ergeben Glanzpigmente mit kräftigen Interferenzfarben und stark winkelabhängigem Farbenspiel.

Die bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten als Substrat dienenden  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können wie in der WO-A-93/08237 beschrieben erhalten werden. Sie haben üblicherweise einen Durchmesser von 1 bis 250  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 2 bis 100  $\mu\text{m}$ , und sind in der Regel 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$ , dick.

Die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können durch den Einbau anorganischer oder organischer Farbmittel eingefärbt sein. Unter einem anorganischen Farbmittel sind dabei anorganische Pigmente in möglichst feinteiliger Form, die als Feststoffteilchen in die  $\text{SiO}_2$ -Matrix eingebaut werden, oder farbige Metallkationen, mit denen die Matrix dotiert wird, zu verstehen. Organische Farbmittel können organische Pigmente oder Farbstoffe sein. Vorzugsweise sind die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen jedoch nicht eingefärbt.

Weiterhin können die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen bereits mit einem farblosen, hochbrechenden Metalloxid beschichtet sein. Bevorzugt ist hierbei Titandioxid, das üblicherweise in einer Schichtdicke von 5 bis 200 nm aufgebracht ist.

Die nichtselektiv absorbierende Schicht (A) wird vorzugsweise aus Metallen und/oder nichtselektiv absorbierenden Metallverbindungen aufgebaut.

Geeignete Metallverbindungen sind dabei schwarze Metallsulfide, Metalloxid, Metallnitride und Metallsilicide.

Als Beispiele für bevorzugte Schichtmaterialien (A) seien Eisen, Cobalt, Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Aluminium, Silicium, Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsulfid, Magnetit, Cobalt- und Nickeloxid, Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframnitril und Eisen-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsilicid genannt, dabei sind Eisen, Molybdän, Aluminium, Molybdänsulfid, Magnetit und Molybdänsilicid besonders bevorzugt.

Besonders geeignete Mischungen sind z. B. Eisen und Magnetit, Molybdän und Molybdänsulfid, Eisen und Eisensulfid sowie Molybdän und Chrom.

Die schwarze Schicht (A) soll selbstverständlich nicht deckend sein, sondern muß für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässig sein, d. h. sie sollte im allgemeinen mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 30% des auftretenden Lichts durchlassen.

Je nach den optischen Eigenschaften des Schichtmaterials (A) betragen die Schichtdicken im allgemeinen 1 bis 50 nm. Bei stark absorbierenden, hochbrechenden Materialien wie Molybdän, Chrom, Aluminium, Molybdänsulfid und Molybdänsilicid sind in der Regel Schichtdicken von bis zu 20 oder 25 nm bevorzugt, während bei schwächer absorbierenden oder niedriger brechenden Materialien wie Magnetit und Silicium Schichtdicken von 10 bis 50 nm bzw. 20 bis 30 nm vorzuziehen sind.

Die mit der schwarzen, semitransparenten Schicht (A) belegten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen zeigen intensive Interferenzfarben, die durch die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen sowie auch die Dicke einer gegebenenfalls vorhandenen  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung bestimmt werden, sowie auffällige Farbtonänderungen bei sich ändernden Betrachtungs- oder Beleuchtungswinkeln.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können noch eine äußere Schicht (B) aufweisen, die insbesondere zum Schutz metallischer Schichten (A) dient, aber auch zur Interferenz des Pigmentes beitragen und die Interferenzreihe an der durch das mit (A) beschichtete Substrat bestimmten Stelle fortsetzen kann (hochbrechende Schichtmaterialien (B)). Farbige Schichten (B) modifizieren die Interferenzfarben des Pigments durch Beimischen ihrer Absorptionsfarbe und überdecken sie schließlich mit zunehmender Schichtdicke.

Als Schicht (B) eignen sich im wesentlichen aus farblosen oder selektiv absorbierenden Metalloxiden, die niedrig- oder hochbrechend sein können, bestehende Schichten oder durch Gasphasenpassivierung zu erhaltende, phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltige Schichten sowie auch Schichten, die Phosphat und Siliciumdioxid enthalten.

Als Beispiele für bevorzugte Metalloxide (B) seien Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zinndioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid genannt.

Die Dicke der Schicht (B) beträgt im allgemeinen 1 bis 400 nm, vorzugsweise 5 bis 250 nm. Die optimalen Schichtdicken hängen dabei von den optischen und/oder passivierenden Eigenschaften des einzelnen Schichtmaterials ab. So ist für  $\text{SiO}_2$ -Schichten (B) eine Dicke von 5 bis 250 nm, für  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Schichten (B) eine Dicke von bis zu 100 nm, für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten (B), für durch Anoxidation von Aluminiumschichten (A) gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten (B) und für phosphat- und  $\text{SiO}_2$ -haltige Schichten (B) eine Dicke von 5 bis 20 nm bevorzugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der neuen Glanzpigmente werden die Schichten (A) und gewünschtenfalls (B) aus der Gasphase durch chemische Zersetzung geeigneter Ausgangsverbindungen der Metalle auf die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die bereits eine erste, hochbrechende Metalloxidschicht aufweisen können, aufgebracht (CVD).

Die Gasphasenbeschichtung wird vorzugsweise in einem beheizbaren Wirbelschichtreaktor, wie er beispielsweise in der EP-A-45 851 beschrieben ist, durchgeführt, in dem die Substratteilchen zunächst mit einem Wirbelgas fluidisiert und auf die für die Zersetzung der jeweiligen Metallverbindung erforderliche Temperatur von in der Regel 100 bis 600°C erhitzt werden. Die in einem vorgeschalteten Verdampfergefäß unter Verwendung eines geeigneten Trägergases verdampften Metallverbindungen sowie die gegebenenfalls zur Zersetzung benötigten Gase werden dann über getrennte Düsen eingetragen.

Man kann jedoch auch einen Einhalrundkolben aus Quarzglas als Reaktor verwenden, der über einen Motor gedreht wird, mit Gaszu- und -ableitungen in der Drehachse versehen ist und von einem zweischaligen Klappofen beheizt wird (Drehkugelfofen).

Im Prinzip läßt sich jeder beheizbare Mischer, der die Substratteilchen mittels entsprechender Einbauten schonend bewegt und eine Gaszu- und -ableitung gestattet, als Reaktor einsetzen.

Für eine kontinuierliche Verfahrensführung in technischem Maßstab eignet sich z. B. auch ein Drehrohrföfen, dem die Substratteilchen und das Gasgemisch fortlaufend zugeführt werden.

Metallische Schichten (A) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt durch inerte Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen (bei 50 bis 400°C, vorzugsweise 70 bis 350°C), Metallorganyle (bei 100 bis 500°C, vorzugsweise 150 bis 400°C) und Metallhydriden (bei 100 bis 600°C, vorzugsweise 150 bis 500°C) aufgebracht.

Als Beispiele für besonders geeignete Metallverbindungen seien im einzelnen genannt:

— Metallcarbonyle wie Eisenpentacarbonyl, Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl, Nickel-tetracarbonyl und Dicobaltoctacarbonyl (WO-A-93/12182);

— Metallorganyle, insbesondere Aluminiumalkyle wie Triethyl- und Trimethylaluminium (ältere deutsche Patentanmeldung 19516181.5);

— Metallhydride, insbesondere Siliciumhydride wie Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ), Trisilan ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ) und Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) (ältere deutsche Patentanmeldung 19538295.1).

Gemischte Metallschichten (A) (z. B. solche aus im wesentlichen Molybdän und Chrom) können durch gleichzeitige oder durch aufeinanderfolgende Zersetzung der Carbonyle aufgebracht werden, wobei vor allem bei dünnen Schichten (B) die zweite Variante vorzuziehen ist, da eine Durchmischung der abgeschiedenen Schichten erfolgt.

Metallsilicidhaltige Schichten (A), die neben dem Metallsilicid auch das elementare Metall und Silicium enthalten können, werden vorteilhaft durch gleichzeitige Zersetzung von Silanen und Metallcarbonylen (z. B. Molybdänhexacarbonyl) erhalten.

Metallsulfidhaltige Schichten (A), die, abhängig von ihrer Herstellung, neben dem Metallsulfid auch das ele-

mentare Metall oder ein Oxid des Metalls enthalten können, werden nach den beiden in der EP-A-579 091 beschriebenen Verfahrensvarianten aufgebracht, indem entweder durch Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen in Gegenwart eines Inertgases oder von Sauerstoff und/oder Wasserdampf zunächst eine Metall- bzw. Metalloxidschicht abgeschieden wird, die dann durch Umsetzung mit einer flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung (vorzugsweise Schwefelwasserstoff) oder mit Schwefeldampf in die gewünschte metallsulfidhaltige Schicht (A) überführt wird, oder die Schicht (A) direkt durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in schwefelhaltiger Atmosphäre abgeschieden wird. Geeignete Reaktionstemperaturen betragen in der Regel 200 bis 500°C, bevorzugt 300 bis 450°C.

Metallnitridhaltige Schichten (A) können bevorzugt durch Zersetzung der Metallcarbonyle in Gegenwart von Ammoniak bei in der Regel 100 bis 600°C, vor allem 150 bis 400°C, abgeschieden werden (EP-A-690 105).

Nichtselektiv absorbierende Metalloxidschichten (A) werden insbesondere durch Zersetzung der Metallcarbonyle in Gegenwart von Wasserdampf (niedere Metalloxide wie Magnetit) oder in Gegenwart von Sauerstoff und gewünschtenfalls Wasserdampf (z. B. Nickel- und Cobaltoxid) erhalten.

Aus Metalloxiden aufgebaute äußere Schichten (B) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren durch oxidative Gasphasenzersetzung der Metallcarbonyle (z. B. Eisenpentacarbonyl, Chromhexacarbonyl; EP-A-45 851), durch hydrolytische Gasphasenzersetzung der Metallalkoholate (z. B. Titan- und Zirkon-tetra- und isopropanolat; DE-A-41 40 900) oder der Metallhalogenide (z. B. Titan-tetrachlorid; EP-A-338 428), durch oxidative Zersetzung von Zinnorganylen (insbesondere Zinnalkylen wie Zinntetrabutyl und Zinntetramethyl; DE-A-44 03 678) oder durch die in der EP-A-668 329 beschriebene Gasphasenhydrolyse von Siliciumorganylen (insbesondere Di-tert-butoxyacetoxy-silan) aufgebracht.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten (B) können vorteilhaft durch kontrollierte Oxidation beim sonst unter Inertgas erfolgenden Abkühlen der mit Aluminium (A) beschichteten Pigmente erhalten werden (ältere deutsche Patentanmeldung 19516181.5).

Phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltige sowie phosphat- und SiO<sub>2</sub>-haltige äußere Schichten (B) können nach den in der DE-A-42 36 332 und in der EP-A-678 561 beschriebenen Passivierungsverfahren durch hydrolytische oder oxidative Gasphasenzersetzung von Oxidhalogeniden der Metalle (z. B. CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, VOCl<sub>3</sub>), insbesondere von Phosphoroxihalogeniden (z. B. POCl<sub>3</sub>), Phosphor- und Phosphorigsäureestern (z. B. Di- und Trimethyl- und -ethylphosphit) und von Aminogruppen enthaltenden Siliciumorganylen (z. B. 3-Aminopropyltriethoxy- und trimethoxysilan) aufgebracht werden.

Glanzpigmente mit metallischer Schicht (A), die in wäßrigen Systemen besonders stabil sind, werden bei kombinierter Zersetzung der Phosphor- und Siliciumverbindungen erhalten.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können die mehrfach beschichteten Glanzpigmente in einfacher Weise in großen Mengen reproduzierbar hergestellt werden. Es werden vollständig umhüllte Pigmentteilchen mit hoher Qualität der einzelnen Beschichtungen (homogen, filmartig) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich vorteilhaft für viele Zwecke, wie zur Einfärbung von Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten, Zube-

reitungen der dekorativen Kosmetik und besonders von Lacken, insbesondere auch Automobillacken, Tinten und Druckfarben, vor allem Sicherheitsdruckfarben. Bei der Applikation im Druck sind alle industrieüblichen Druckverfahren, z. B. Siebdruck, Tiefdruck, Bronzierdruck, Flexodruck und Offsetdruck, geeignet.

Für diese Anwendungszwecke lassen sich die erfindungsgemäßen Pigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie auch herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und Metallpigmenten, plättchenförmigen Eisenoxiden, Graphit, Molybdänsulfid und plättchenförmigen organischen Pigmenten verwenden.

#### Patentansprüche

1. Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von Siliciumdioxidplättchen, die durch CVD-Verfahren mit

A) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, filmartigen Schicht und

B) gewünschtenfalls einer äußeren Schicht, die im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierenden Metalloxid besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltig ist,

belegt sind.

2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, bei denen die Schicht (A) im wesentlichen aus Metallen oder nichtselektiv absorbierenden Metallverbindungen oder deren Mischungen besteht.

3. Glanzpigmente nach Anspruch 2, die als nichtselektiv absorbierende Metallverbindungen Metallsulfide, Metalloxide, Metallnitride oder Metallsilicide enthalten.

4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Siliciumdioxidplättchen bereits mit einer inneren, farblosen, hochreflektierenden Metalloxidschicht belegt sind.

5. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Siliciumdioxidplättchen durch den Einbau anorganischer oder organischer Farbmittel gefärbt sind.

6. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die Schicht (A) eine Schichtdicke von 1 bis 50 nm hat.

7. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen die Schicht (B) eine Schichtdicke von 1 bis 400 nm hat.

8. Verfahren zur Herstellung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Siliciumdioxidplättchen durch chemische Gasphasenzersetzung verdampfbarer Metallverbindungen mit der Schicht (A) und gewünschtenfalls der Schicht (B) belegt.

9. Verwendung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.